

553,198

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092263 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/00, (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5 番2 号ブリヂストン虎ノ門ビル6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005247
- (22) 国際出願日: 2004 年4 月13 日 (13.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-112094 2003 年4 月16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横綱一丁目6 番1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 滋 (MURAKAMI, Shigeru) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸1 番地1 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND COMBINATION OF RESIN SHAPED BODIES USING SAME

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂組成物及びそれを用いた樹脂成形体の組み合わせ

(57) Abstract: A resin composition is disclosed which comprises (B) 0.01-5 parts by weight of a phenolic antioxidant containing no aliphatic ester group and/or a sulfur antioxidant containing no aliphatic ester group, (C) 0.01-3 parts by weight of a metal deactivation agent containing no aliphatic ester group if necessary, and (D) 50-250 parts by weight of a metal hydrate and/or a metal hydroxide if necessary, per (A) 100 parts by weight of a polyolefin resin. The resin composition is used in contact with or in the vicinity of a vinyl chloride resin. A combination of a shaped body made of such a resin composition and a shaped body made of a vinyl chloride resin is also disclosed.

(57) 要約:

塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる、(A) ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び/又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤0.01~5重量部、必要に応じて(C) 脂肪族エステル基を含有しない金属不活性化剤0.01~3重量部、必要に応じて(D) 金属水和物及び/又は金属水酸化物50~250重量部を含有する樹脂組成物。及び、この樹脂組成物からなる成形体と塩化ビニル系樹脂成形体との組み合わせ。

WO 2004/092263 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリオレフィン系樹脂組成物及びそれを用いた樹脂成形体の組み合わせ

技術分野

本発明は、環境安定性等に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関し、特に塩化ビニル系樹脂と接触又は近接して用いた場合でも、樹脂の劣化を起し難い安定なポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

また、本発明は、塩化ビニル系樹脂成形体と、上記ポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形体との組み合わせに関する。

背景技術

現在、塩化ビニル系樹脂は優れた性質を有しかつコストが安いため広く使用されており、特に電線の被覆材や壁や床などの住宅等の内装材としての利用が多く、その需要は膨大な数量となっている。しかしながら、この塩化ビニル系樹脂は使用後のリサイクルや廃棄処分に際して、添加されている可塑剤や燃焼時に発生するダイオキシンが人体や環境に対して悪影響を与えることが懸念されており、ポリオレフィン系材料への置き換えが進められている。特に家庭電気製品、自動車メーカーでは、その傾向が顕著である。例えば、電線被覆材としては、エコケーブルとしてポリオレフィンと金属水和物の複合材を使用するケースが増加してきている。また、この複合材はテープやチューブ材としても用いられている。

しかし、塩化ビニル系樹脂は、安価で、それ自体難燃性を持ち、機械物性も優れているため、完全にポリオレフィン系材料への置き換えは進んでおらず、現在、ポリオレフィン系樹脂とともに塩化ビニル系樹脂が接触又

は近接する状態で一緒に使用されているのが実情である。

ところで、本発明者は、ポリプロピレン系樹脂組成物の改良研究をしている過程で、酸化防止剤として一般的なフェノール系とリン系の酸化防止剤を併用して配合したポリプロピレン系樹脂組成物（例えば、特開昭62-34934号公報参照）について、これらの同じ樹脂組成物を使用した成形品を複数の場所で使用した場合に、それらを類似した使用環境で使用しているにもかかわらず、一部に著しく劣化が進行しているものがあることを発見した。そしてこの現象の原因を追求した結果、ポリプロピレン系樹脂組成物が塩化ビニル系樹脂と接触していたり、極めて近接した状態で使用されている場合にその劣化が著しいことを見出し、更に検討した結果、使用時の温度が比較的高くなると、塩化ビニル系樹脂の可塑剤が散逸したり、場合によっては塩化水素ガスが発生するため、ポリオレフィン樹脂の酸化劣化が一層促進されることを見出した。

発明の開示

本発明は、上記のような、塩化ビニル系樹脂と接触したり、極めて近接した状態で使用することによって促進されるポリオレフィン樹脂の酸化劣化を抑止し、塩化ビニル系樹脂と接触したり、近接した状態で安定して使用することのできるポリオレフィン系樹脂組成物、特にポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを第一の目的とするものである。

また、本発明は、塩化ビニル系樹脂成形体と、上記のような特性を有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形体との組み合わせを提供することを第二の目的とするものである。

本発明者は、上記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、特定の酸化防止剤を選択してポリオレフィン系樹脂とともに使用することによ

り、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用しても、その劣化促進を著しく抑制できることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の内容をその要旨するものである。

(1) 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

(2) 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする成形体の組み合わせ。

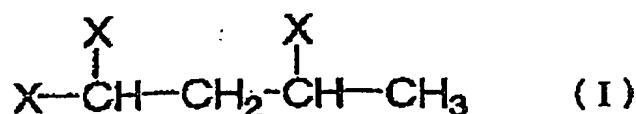
(3) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤 0.01～5 質量部を配合した、前記 (1) 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(4) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物 50～250 質量部を配合した、前記 (1) 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

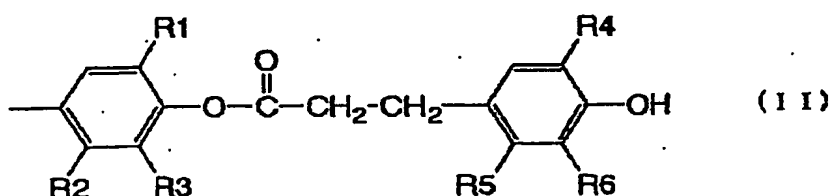
(5) 前記 (B) フェノール系酸化防止剤が、下記の (i) ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、前記 (1) 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、



[一般式 (I) において、Xは次の一般式 (II) を示す。Xで表される3つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]



[一般式 (II) において、R1及びR4は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～8のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R2、R3、R5及びR6は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェニール)。

(6) 前記 (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤が、1, 2-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジンである、前記 (3) 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(7) 前記 (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、前記 (4) 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(8) 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン100質量部、1, 2ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジン0.01~3質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01~5質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

(9) 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン100質量部、水酸化マグネシウム50~250質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01~5質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-

ーブチルー4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)。

(10) 塩化ビニル系樹脂成形体がポリオレフィン系樹脂成形体に内包されている前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

(11) ポリオレフィン系樹脂成形体が塩化ビニル系樹脂成形体に内包されている前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

(12) 塩化ビニル系樹脂成形体からなる層とポリオレフィン系樹脂成形体からなる層が、直接または間接に積層されている前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

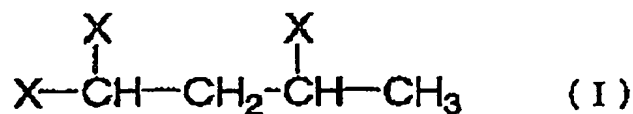
(13) ポリオレフィン系樹脂組成物が、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤 0.01 ~ 5 質量部を配合したものである、前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

(14) ポリオレフィン系樹脂組成物が、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物 50 ~ 250 質量部を配合したものである、前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

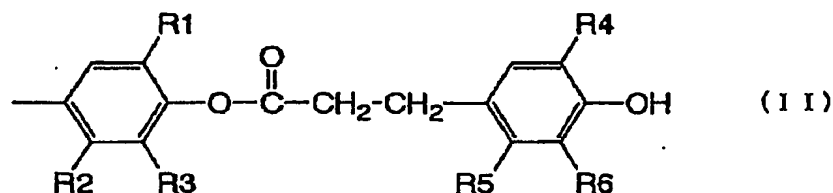
(15) 前記 (B) フェノール系酸化防止剤が、下記の (i) ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、前記 (2) 記載の成形体の組み合わせ。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチルー4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、



[一般式 (I) において、X は次の一般式 (II) を示す。X で表される 3 つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]



[一般式 (II) において、R 1 及び R 4 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R 2、R 3、R 5 及び R 6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチルー2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチルー6-tert-ブチルフェノール)。

(16) 前記 (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤が、1, 2-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジンである、前記 (13) 記載の成形体の組み合わせ。

(17) 前記 (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、前記 (14) 記載の成形体の組み合わせ。

(18) 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み

合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、ポリプロピレン100質量部、1, 2ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジン0.01~3質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01~5質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする、成形体の組み合わせ。

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、
- (iv) トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

(19) 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、ポリプロピレン100質量部、水酸化マグネシウム50~250質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01~5質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする、成形体の組み合わせ。

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、

チルフェニル] ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

以上のように、ポリオレフィン系樹脂とともに脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤を使用し、更に必要に応じて金属不活性化剤および金属水和物および／又は金属水酸化物を配合することによって、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用してもポリオレフィン系樹脂の酸化等による劣化を著しく抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

まず本発明に使用するポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、ポリブテン-1、エチレン・ブテン-1ランダム共重合体及びポリメチルペンテン-1等のポリ- α -オレフィン樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等のポリ- α -オレフィンとビニル単量体との共重合体樹脂、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレンであり、特にエチレン・プロピレンブロック共重合体が好ましい。

ここで、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物とともに使用して効果の

ある塩化ビニル系樹脂の具体例としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・アクリル酸アルキルエステル共重合体及び塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩素化ポリエチレン等が挙げられる。

塩化ビニル系樹脂は、可塑剤を含むものであると、従来の酸化防止剤処方ポリオレフィン系樹脂組成物と比べて、本願ポリオレフィン系樹脂組成物の劣化抑制効果が、より顕著に現れる。

可塑剤としては、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、塩素化パラフィン、トリメット酸エステル、エポキシ化植物油、ピロメリット酸エステル、ポリエステル系の可塑剤が挙げられる。これらの可塑剤は、塩化ビニル系樹脂 100 質量部に対し、20～150 質量部、特に 30～100 質量部含まれていることが好ましい。

「塩化ビニル系樹脂と近接して」とは、塩化ビニル樹脂中の可塑剤や、塩化ビニル系樹脂の一部が分解してできる塩化水素が、移行したり、飛散したり、充満することで、(A) ポリオレフィン系樹脂に接触できる距離を意味する。

普通は 1 cm 以内であるが、塩化ビニル系樹脂を含む筐体、カバー、箱等の成形品に、ポリオレフィン系樹脂成形品が囲われている場合や、その反対のケースでは、もう少し両成形品の距離が離れている場合、例えば 50 cm 以内であっても、前記可塑剤や塩化水素が、移行したり、飛散したり、充満することで、(A) ポリオレフィン系樹脂に接触できる。

また、両成形品が、共に置かれている場所が、50℃以上の高温になる場所である場合も、可塑剤や塩化水素が移行、飛散、充満しやすくなるため、例えば 50 cm 以内であっても「塩化ビニル系樹脂と近接して」に相当する。

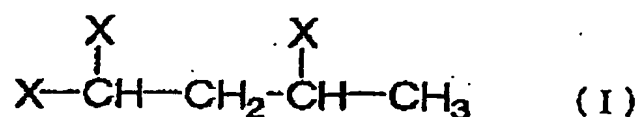
次に、本発明で使用する酸化防止剤としては、脂肪族エステル基を含有

しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤であれば特に制限はない。

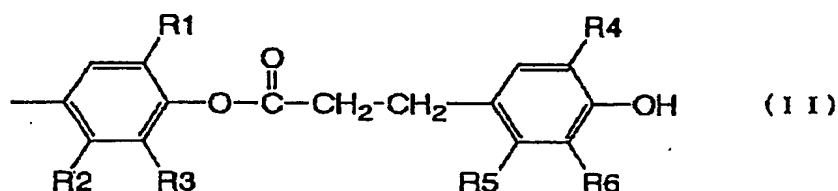
このうちの脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤としては、例えば、下記の(i)～(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、



[一般式 (I) において、Xは次の一般式 (II) を表す。Xで表される3つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]



[一般式 (II) において、R1及びR4は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～8のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R2、R3、R5及びR6は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

これらの酸化防止剤の中でも、上記一般式(I)で表わされる酸化防止剤が好ましく、その中でも特に1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-*t*-ブチルフェニル]ブタン(商品名: GSY-242、(株)エーピーアイ コーポレーション製、CASレジストリー番号: 180002-86-2)が好ましい。

尚、前記一般式(II)において、R₁およびR₄は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基及び2-エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。これらの中で好ましいのは、炭素数1~5のアルキル基である。この中でも、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

前記一般式(II)において、R₂、R₃、R₅及びR₆は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基及び2-エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐

鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも好ましいのは、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。この中でも、R 2 又は R 3 は水素原子又はメチル基が特に好ましく、R 5 は水素原子が特に好ましく、R 6 は *tert*-ブチル基が特に好ましい

脂肪族エステル基を持たないイオウ系酸化防止剤としては、ビス(2-メチルー4-(3-*n*-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-*tert*-ブチルフェニル)スルフィド(商品名: AO-23、旭電化株式会社製)等が挙げられる。

(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又はイオウ系酸化防止剤の配合量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.01 ～ 5 質量部であり、好ましくは 0.1 ～ 3 質量部であり、特に好ましくは 0.2 ～ 2 質量部である。

酸化防止剤の配合量が 0.01 質量部未満の場合は、酸化防止剤としての効果を殆ど発現しない。3 質量部を超えると、配合量が多いわりには酸化防止効果が発現しないうえ、ブリード等の問題が起きやすくなる。

本発明で使用する酸化防止剤は、脂肪族エステル基を含有しないものを含むことが必要であり、分子内に脂肪族エステル基を有する酸化防止剤、例えば、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名: イルガノックス 1010、(株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)や、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名: イルガノックス 1076、(株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、その他分子内に脂肪族エステル基を有する各種のイオウ系酸化防止剤などは、本発明で規定する酸化防止剤と併用しない限り、本発明の目的に使用しても効果を示さない。

即ち、脂肪族エステルを含有する「フェノール系及び／又はイオウ系酸

化防止剤」のみを用いた場合や、リン系酸防止剤のみ用いた場合は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いると、酸化防止効果は十分発現されず、樹脂部がボロボロになる恐れがある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、例えば電線被覆材料やテープ、チューブ材として使用する場合には、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接するうえ、更に銅含有材料と接触する状態で使用される。このように更に銅等の金属を含有する材料と接触する状態で使用する場合には、ポリオレフィン樹脂組成物に、更に（C）脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤等の金属不活性化剤を配合した組成物とすることが好ましい。

好ましい銅害防止剤としては、例えば、1，2ビス（3，5－ジターシャルブチルー4－ヒドロキシヒドロシンナモイル）ヒドラジン（商品名：イルガノックスMD1024、（株）チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等が挙げられる。

金属不活性化剤の配合量はポリオレフィン系樹脂100質量部に対して0.01～5質量部であり、好ましくは0.03～2質量部であり、特に好ましくは0.05～1質量部である。金属不活性化剤の配合量が0.01質量部未満の場合は、金属不活性化剤としての効果が殆ど発現しない。3質量部を超えると、配合量が多いわりには金属不活性化剤が発現しないうえ、ブリード等の問題が起きやすくなる。脂肪族エステルを含有する金属不活性化剤を用いた場合は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いると、金属不活性化剤、酸化防止剤の効果とも充分に発現せず、劣化が進行して樹脂部がボロボロになる恐れがある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、難燃性を向上させるために更に（D）金属水和物および／又は金属水酸化物を配合することが出来る。

（D）金属水和物および／又は金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトが挙げられる。これらのう

ちで水酸化マグネシウムが好ましく、特に粒径が $2\mu\text{m}$ 以下で、脂肪酸やシランカップリング剤等で表面処理したものが好ましい。その配合量はポリオレフィン系樹脂100質量部に対し50～250質量部であり、好ましくは60～200質量部である。ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して50質量部未満であると、特に高い難燃性能が必要な用途、例えば電線被覆材等への適用が難しくなり、250質量部を超えると樹脂組成物が硬くなり過ぎるため電線被覆材等への適用が困難となり、その上成形性、外観が悪化する。

以上のような各成分を添加配合した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の具体的な例として、次のような樹脂組成物が挙げられる。

(A) ポリプロピレン 100質量部、

(B) 下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01～5質量部、

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-*t*-ブチルフェニル]ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

(C) 1, 2-ビス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナモイル)ヒドラジン 0.01～3質量部

(D) 水酸化マグネシウム 50～250質量部。

このポリオレフィン系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いても、酸化防止効果を充分に発現するとともに、塩化ビニル系樹脂に比べダイオキシン発生等の問題も少ない難燃性を示す。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、この外に更に必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、種々の充填材や添加剤を配合することが出来る。

充填材としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、マイカ、ウィスカー、クレイ等の無機質充填材が挙げられる。添加剤としては、酸化防止剤、カーボンブラック、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤、顔料、シリコーン系ポリマー、超高分子ポリエチレン等が挙げられる。これらの充填材や添加剤の配合量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.1 ～ 20 質量部である。

更に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、特にノンハロゲン系難燃処方が必要な場合には、例えば無水カルボン酸又はその誘導体で変性した変性エラストマーや、スチレン系水添ポリマー等の熱可塑性エラストマーも配合することが出来る。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と近接した状態で用いられる成形体の材料として用いると、その特性を十分に発揮できる。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を含む成形体と、塩化ビニル系樹脂成形体との組み合わせとしては、前者がポリオレフィン樹脂、後者が塩化ビニル系樹脂で例示すると、電線被覆材－電線を束ねるテープ、電線被覆材－電線又は電線の束を囲うカバーや筐体、電線被覆材－電線被覆材、及び、材料について、これらの反対の組み合わせがある。

すなわち、本願の第二発明は、塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位

置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする成形体の組み合わせであり、本願の第一発明のポリオレフィン系樹脂組成物で述べた、言葉の定義及び全ての発明の要件を包含するものである。

また、本願の第二発明の具体的な態様として、次の三つがある。

(1) 塩化ビニル系樹脂成形体がポリオレフィン系樹脂成形体に内包されている請求項 2 記載の成形体の組み合わせ。

(2) ポリオレフィン系樹脂成形体が塩化ビニル系樹脂成形体に内包されている請求項 2 記載の成形体の組み合わせ。

(3) 塩化ビニル系樹脂成形体からなる層とポリオレフィン系樹脂成形体からなる層が、直接または間接に積層されている請求項 2 記載の成形体の組み合わせ。

実施例

表 1 及び表 2 に記載した配合割合になるように樹脂組成物の各成分をブレンドしたものを、二軸混練機（東芝機械製，TEM35）で熔融混練して種々の樹脂組成のペレットを得た。得られた各ペレットを射出成形機により成形して、試験片として厚さ 2 mm のダンベル状の成形品を作成した。このダンベル状の成形品の中央部に市販の塩化ビニル製粘着テープを貼り付け、140℃に保持したオープン中に放置した。表 1 又は表 2 に記載したそれぞれ所定の時間経過後に試験片を取り出し、JIS K 7162 に従い引張試験を行い、各試験片の引張強度と伸びを求めた。なお、各試験片の加熱処理前のものについても同様に伸びを測定しておき、次の

計算式によって伸び保持率を求めた。

$$\text{伸び保持率} = [(L - M) / L] \times 100 (\%)$$

L : 加熱処理前の試験片の伸び (mm)

M : 加熱処理後の試験片の伸び (mm)

この伸び保持率は劣化の進行程度を示す目安となる。

比較サンプルとして、前記試験片のみ(塩化ビニルテープ貼り付けなし)を、前記オープンとは別の、140℃に保持したオープン中に放置し、表1又は表2記載したそれぞれ所定の経過後に試験片を取り出し、同様にJISK7162の引張試験を行い、伸び保持率を求めた。

これらの測定結果を表1及び表2に記載する。

尚、表1はナチュラル材用のポリオレフィン系樹脂組成物であり、表2はノンハロゲン難燃処方用のポリオレフィン系樹脂組成物である。

表 1: ナチュラル品 配合組成と測定結果

	成分	実施例					比較例	
		1	2	3	4		1	2
ポリオレフィン系 酸化防止剤	J-466HP	100	100	100	100		100	100
	GSY-242	0.5	0	0	0		0	0
	Irg-1330	0	0.5	0	0		0	0
	AO-20	0	0	0.5	0		0	0
	BHT	0	0	0	0.2		0	0
イオウ系 酸化防止剤	Irg-1010	0	0	0	0		0.5	0
	スライグ-TPPL	0	0	0	0		0	0.5
	引張降伏応力 (MPa)	20	20	20	20		20	21
	引張破壊応力 (MPa)	32	32	32	32		32	32
	引張破断伸び (%)	400	420	400	410		380	410
伸び保持率 (140℃) (%)	引張弾性率 (MPa)	1140	1150	1110	1140		1130	1150
	144 時間後	71	69	66	68		37	54
	336 時間後	49	44	50	45		4	3
	480 時間後	10	8	7	2		--	--
	480 時間後 塩ビ樹脂なし	49	52	54	55		66	63

表 2 : ノンハロゲン処方品 配合組成と測定結果

	成分	実施例				比較例	
		5	6	7		3	4
ポリオレフィン	J-466HP	11	11	11		11	11
	MR110M	5	5	5		5	5
	AD89G	5	5	5		5	5
	M142E	35	35	35		35	35
フェノール系 酸化防止剤	GSY-242	0.5	0	0		0	0
	Irg-1330	0	0.5	0		0	0
	AO-20	0	0	0.5		0	0
	Irg-1010	0	0	0		0.4	0.4
リン系酸化防止剤	Irg-168	0	0	0		0.2	0.2
金属不活性化剤	MD1024	0.2	0.2	0.2		0	0
	CDA-1	0	0	0		0.3	0
	サガート XD-L	0	0	0		0	0.2
	水酸化 Mg	40	40	40		40	40
シコホリマー	BY27-001	4	4	4		4	4
引張破壊応力 (MPa)		18.1	19.0	19.0		15.6	18.0
	引張破断伸び (%)	170	200	200		210	190
	引張弾性率 (MPa)	325	295	295		284	316
伸び保持率 (140℃) (%)	銅上、68 時間後	64.7	60.0	60.0		52.4	57.9
	銅上、221 時間後	64.7	55.0	55.0		10.5 やや変色 ぼろぼろ	57.9
	銅上、384 時間後	51.8	55.0 僅に変色	55.0 僅に変色		0.0	15.0 やや変色
	7μm 上、384 時間後 塩ビテープあり	55.9	50.0	50.0		14.0	25.0
	7μm 上、384 時間後 塩ビテープなし	53.5	50.0	50.0		48.0	52.6

尚、表中の各成分の記号は下記のものである。

(A) ポリオレフィン系樹脂：

・ J - 4 6 6 H P : 出光石油化学株式会社製ブロックポリプロピレン

・ M 1 1 0 B (旧名称MR 1 1 0 M) : 出光石油化学株式会社製マレイ
ン酸変性熱可塑性エラストマー

- ・ A D 8 9 G : 出光石油化学株式会社製マレイン酸変性ポリプロピレン
- ・ M 1 4 2 E : 出光石油化学株式会社製熱可塑性エラストマー

(B) 酸化防止剤 :

脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤

- ・ G S Y - 2 4 2 : (株)エーピーアイ コーポレーション製、1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン
- ・ I r g - 1 3 3 0 : (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン
- ・ A O - 2 0 : 旭電化株式会社製、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート
- ・ B H T : 住友化学株式会社製、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

脂肪族エステル基を含有するフェノール系酸化防止剤

- ・ I r g - 1 0 1 0 : (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン

リン系酸化防止剤

- ・ I r g - 1 6 8 : (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

イオウ系酸化防止剤

- ・ スミライザー T P L : 住友化学株式会社製、ジラウリル-3, 3'-チオプロピオネート

(C) 金属不活性化剤 (銅害防止剤) :

・MD 1024 : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、1, 2ビス(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン、イルガノックスMD 1024

・CDA-1 : 旭電化株式会社製、3 (N-サリシロイル) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール

・ナウガードXD-L : ユニロイヤル・ケミカル株式会社製、2, 2'-オキサリルジアミドビス (エチル3-(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピナート

(E) その他添加剤 ;

・BY 27-001 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製シリコーンポリマー

表1及び表2の伸び保持率の結果から明らかなように、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は良好な安定性を示す。表1では、336時間経過後でもほぼ良好な伸び保持率の値を維持しているが、本発明の酸化防止剤を使用しない比較例のものは急激にその値が低下している。又、表2では、更に金属不活性化剤を加え、銅に接触する雰囲気での安定性を試験したものであるが、本発明のポリプロピレン樹脂組成物では221時間経過しても良好な伸び保持率の値を保持しており、384時間経過しても僅かに着色する程度であるが、本発明の酸化防止剤及び金属不活性化剤を使用しない比較例のものは急激にその値が低下し、変色したりぼろぼろになっている。

産業上の利用可能性

本発明の特定の脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又はイオウ系酸化防止剤を配合したポリオレフィン系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用しても、酸化防止効果を充

分に発現でき、塩化ビニル樹脂の存在によるポリオレフィン系樹脂組成物の劣化を十分に抑制することができる。

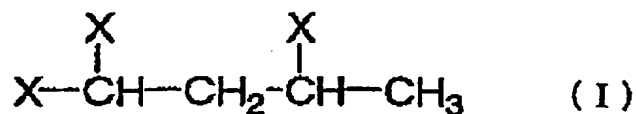
請 求 の 範 囲

1. 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。
2. 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする成形体の組み合わせ。
3. ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤 0.01～5 質量部を配合した、請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
4. ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物 50～250 質量部を配合した、請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
5. 前記 (B) フェノール系酸化防止剤が、下記の (i)ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 記載のポリオレフィン系

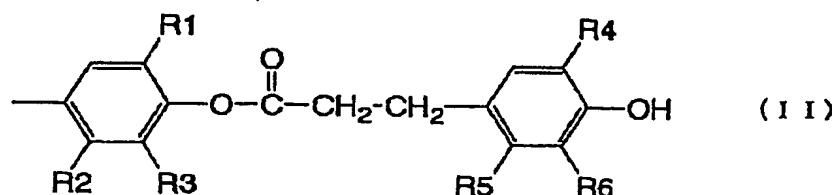
樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、



[一般式 (I) において、X は次の一般式 (II) を示す。X で表される 3 つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]



[一般式 (II) において、R1 及び R4 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1～8 のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R2、R3、R5 及び R6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

6. 前記 (C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤が、1, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジンである、請求項 3 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

7. 前記(D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、請求項4記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

8. 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン100質量部、1, 2ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン0.01～3質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～5質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル] ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

9. 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン100質量部、水酸化マグネシウム50～250質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～5質量部を含有することを特徴とするポリプロ

ピレン系樹脂組成物。

- (i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-5-*t*-ブチルフェニル] ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、
- (iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

10. 塩化ビニル系樹脂成形体がポリオレフィン系樹脂成形体に内包されている請求項2記載の成形体の組み合わせ。

11. ポリオレフィン系樹脂成形体が塩化ビニル系樹脂成形体に内包されている請求項2記載の成形体の組み合わせ。

12. 塩化ビニル系樹脂成形体からなる層とポリオレフィン系樹脂成形体からなる層が、直接または間接に積層されている請求項2記載の成形体の組み合わせ。

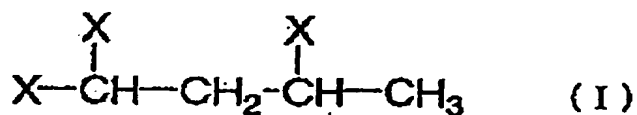
13. ポリオレフィン系樹脂組成物が、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、更に(C)脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤0.01～5質量部を配合したものである、請求項2記載の成形体の組み合わせ。

14. ポリオレフィン系樹脂組成物が、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、更に(D)金属水和物及び／又は金属水酸化物50～250質量部を配合したものである、請求項2記載の成形体の組み合わせ。

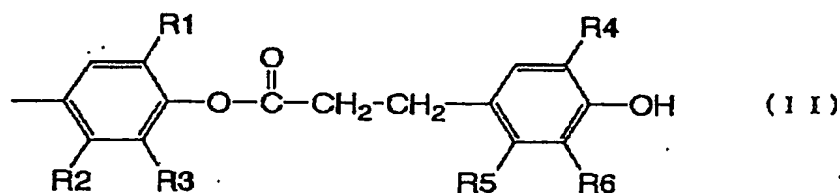
15. 前記(B)フェノール系酸化防止剤が、下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項2記載の成形体の組み合わせ。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式(I)で示される化合物、



[一般式(I)において、Xは次の一般式(II)を示す。Xで表される3つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]



[一般式(II)において、R1及びR4は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～8のアルキル基を表す。前記一般式(II)において、R2、R3、R5及びR6は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

16. 前記(C) 脂肪族エステルを含有しない金属不活性化剤が、1, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジンである、請求項13記載の成形体の組み合わせ。

17. 前記(D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、請求項14記載の成形体の組み合わせ。

18. 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、ポリプロピレン100質量部、1, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジン0.01～3質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～5質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする、成形体の組み合わせ。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

19. 塩化ビニル系樹脂成形体とポリオレフィン系樹脂成形体との組み合わせであって、両成形体は接触又は近接した位置関係にあり、かつ、ポリオレフィン系樹脂成形体が、ポリプロピレン100質量部、水酸化マグネシウム50～250質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～5質量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする、成形体の組み合わせ。

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、
- (iv) トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/00, C08K5/053, C08K5/375, C08K5/24, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-226643 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full description (Family: none)	1-7, 10-12, 13-17
Y	JP 2003-22716 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full description (Family: none)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 9-95562 A (Yazaki Corp.), 08 April, 1997 (08.04.97), Full description (Family: none)	1, 2, 5, 10-12, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June, 2004 (30.06.04)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-231779 A (Yazaki Corp.), 10 September, 1996 (10.09.96), Full description (Family: none)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 9-95566 A (Yazaki Corp.), 08 April, 1997 (08.04.97), Full description (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2002-42574 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full description & US 2002/33272 A1 & DE 10134626 A	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10-12, 14, 15, 17, 19
Y	JP 2002-42555 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full description (Family: none)	1, 2, 3, 5, 6, 8, 10-12, 13, 15, 16, 18
Y	JP 3-163712 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 15 July, 1991 (15.07.91), Full description (Family: none)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 2-292346 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 03 December, 1990 (03.12.90), Full description (Family: none)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 11-312418 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 09 November, 1999 (09.11.99), Full description (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10-12, 14, 15, 17, 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00, C08K5/053, C08K5/375, C08K5/24, C08K3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-226643 A(住友ベークライト株式会社)2002. 08. 14, 全明細書 (ファミリーなし)	1-7, 10-12, 13-17
Y	JP 2003-22716 A(古河電気工業株式会社)2003. 01. 24, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 9-95562 A(矢崎総業株式会社)1997. 04. 08, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 10-12, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6873

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-231779 A (矢崎総業株式会社)1996. 09. 10, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 10-12, 15
Y	JP 9-95566 A(矢崎総業株式会社)1997. 04. 08, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2002-42574 A(古河電気工業株式会社)2002. 02. 08, 全明細書 & US 2002/33272 A1 & DE 10134626 A	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10-12, 14, 15, 17, 19
Y	JP 2002-42555 A(日本ユニカー株式会社)2002. 02. 08, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 5, 6, 8, 10-12, 13, 15, 16, 18
Y	JP 3-163712 A(三菱電線工業株式会社)1991. 07. 15, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 10-12, 15,
Y	JP 2-292346 A(三菱電線工業株式会社)1990. 12. 03, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 10-12, 15,
Y	JP 11-312418 A (古河電気工業株式会社)1999. 11. 09, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10-12, 14, 15, 17, 19